

PRODUCTION OF CAPSULATED TONER FOR HEAT PRESS FIXATION

Patent number: JP10078676
Publication date: 1998-03-24
Inventor: YOSHIMURA KANJI; SATO YUKIYA
Applicant: KAO CORP
Classification:
- International: *B01J13/14; G03G9/08; G03G9/087; G03G9/09; B01J13/06; G03G9/08; G03G9/087; G03G9/09; (IPC1-7): G03G9/08; B01J13/14; G03G9/087; G03G9/09*
- european:
Application number: JP19960255398 19960904
Priority number(s): JP19960255398 19960904

Report a data error here

Abstract of JP10078676

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a blocking resistance and a shelf stability by using amorphous polyester having a specified acid value as a principal component of a shell resin.
SOLUTION: Amorphous polyester having ≤ 9.5 KOHmg/g acid value is used as the principal component of a shell resin. This polyester is obtd. by condensation-polymerizing one or more kinds of dihydric alcohols, one or more kinds of dicarboxylic acids and one kind of polyhydric alcohol having ≤ 3 OH groups and/or one kind of polycarboxylic acid having ≤ 3 COOH groups as constituent monomers. When the polycarboxylic acid having ≥ 3 COOH groups is used, the amt. is regulated to 0.01-2wt.%, preferably 0.05-1.5wt.%, especially preferably 0.1-1.0wt.% of the total amt. of the constituent monomers of the amorphous polyester. The polyester is contained in the shell resin by 50-100wt.% of the total amt. of the resin.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (used)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-78676

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08	3 1 1		G 0 3 G 9/08	3 1 1
B 0 1 J 13/14			B 0 1 J 13/02	B
G 0 3 G 9/087			G 0 3 G 9/08	3 3 1
9/09				3 6 1
				3 8 4
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 10 頁)				
(21) 出願番号	特願平8-255398			
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 9 月 4 日			
(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目14番10号			
(72) 発明者	吉村 寛二 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内			
(72) 発明者	佐藤 幸哉 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内			
(74) 代理人	弁理士 細田 芳徳			

(54) 【発明の名称】 熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】マゼンタ顔料を予め分散した外殻用樹脂を用いて *in situ* 重合を行うことにより、芯材の表面をマゼンタ顔料の分散した該樹脂で被覆して外殻を形成する、少なくとも熱可塑性樹脂を含有する熱溶融性芯材と外殻とにより構成される熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法において、該外殻用樹脂の主成分として酸価が9:5 (KOHmg/g) 以下の非晶質ポリエステルを用いることを特徴とする熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法。

【効果】本発明により、ポリエステル樹脂と弱い塩を形成するキナクリドン等のマゼンタ顔料を色材顔料として用いた場合でも、長期間にわたって、耐ブロッキング性に優れるなど保存安定性に優れた熱圧力定着用カプセルトナーを提供することが可能となった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マゼンタ顔料を予め分散した外殻用樹脂を用いて in situ 重合を行うことにより、芯材の表面をマゼンタ顔料の分散した該樹脂で被覆して外殻を形成する、少なくとも熱可塑性樹脂を含有する熱溶解性芯材と外殻とにより構成される熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法において、該外殻用樹脂の主成分として酸価が9.5 (KOHmg/g) 以下の非晶質ポリエステルを用いることを特徴とする熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法。

【請求項2】 非晶質ポリエステルが構成モノマーとして1種以上の2価のアルコール単量体及び1種以上の2価のカルボン酸単量体、更に少なくとも3価以上の多価アルコール単量体及び/又は3価以上の多価カルボン酸単量体を用いた縮重合により得られたものであって、3価以上の多価カルボン酸単量体を使用する場合はその使用量を非晶質ポリエステルの構成モノマー全量の0.01~2重量%とするものであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 マゼンタ顔料がキナクリドンであることを特徴とする請求項1又は2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真法、静電印刷法、静電記録法等において形成される静電潜像の現像に用いられる熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来電子写真法としては、米国特許第2297691号、同第2357809号明細書等に記載されている如く、光導電性絶縁体層を様に帯電させ、次いでその層を露光させ、その露光された部分上の電荷を消散させる事により電気的な潜像を形成し、更に該潜像にトナーと呼ばれる着色された電荷をもった微粉末を付着させることによって可視化させ（現像工程）、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写させた後（転写工程）、加熱、圧力あるいはその他適当な定着法により永久定着させる（定着工程）工程からなる。このようにトナーは単に現像工程のみならず、転写工程、定着工程の各工程において要求される機能を備えていなければならない。

【0003】一般にトナーは現像装置内で機械的動作中に受ける剪断力、衝撃力による機械的な摩擦力を受け、数千枚乃至数万枚コピーする間に劣化する。このようなトナーの劣化を防ぐには機械的な摩擦力に耐えうる分子量の大きな強靱な樹脂を用いれば良いが、これらの樹脂は一般に軟化点が高く、非接触定着方式であるオープン定着等では熱効率が悪いために定着が充分に行われな

い。また、熱効率が良いため広く用いられている接触定着方式である熱ローラー等による熱圧力定着方式においても、熱ローラーの温度を高くする必要が生じ、定着装置の劣化、紙のカール等の弊害を招く。さらに、このような樹脂を使用すると粉砕性が悪いため、トナーを製造する際、製造効率が著しく低下する。そのため結着樹脂の重合度、更には軟化点も余り高いものは用いる事ができない。

【0004】一方、熱ローラー等による熱圧力定着方式は熱効率が著しく良く、低速から高速に至るまで広く使用されているが、加熱ローラー面とトナー像面が接触する際、トナーが加熱ローラー表面に付着して後続の転写紙等に転写される、いわゆるオフセット現象が生じ易い。この現象を防止するため加熱ローラー表面を離型性の優れた材料で加工し、更にその表面にシリコンオイル等の離型剤を塗布して対処しているが、離型剤を塗布する方式は、コスト高や装置トラブルの原因になり易い。

【0005】また、特公昭57-493号、特開昭50-44836号、特開昭57-37357号公報記載の如く、樹脂を非対称化、架橋化させる事によってオフセット現象を改善する方法があるが定着性は改善されていない。

【0006】一般に最低定着温度は低温オフセットと高温オフセットの間にあるため、使用可能温度領域は、最低定着温度と高温オフセットとの間となり、最低定着温度をできるだけ下げること、高温オフセット発生温度をできるだけ上げる事により使用定着温度を下げる事ができると共に使用可能温度領域を広げる事ができ、省エネルギー化、高速定着化、紙のカールを防ぐ事ができる。そのため常に定着性、耐オフセット性の良いトナーが望まれている。

【0007】従来より、トナーとして、芯材とこの芯材の表面を被覆するよう設けられた外殻とにより構成されたカプセルトナーを用いることにより、低温定着性を図る技術が提案されている。

【0008】その内、芯材として塑性変形し易い低融点ワックス等を用いた場合（米国特許第3,269,626号、特公昭46-15876号公報等）、圧力のみで定着可能となるが、定着強度が劣り、用途が限定される。また、芯材として液状のものを使用した場合、殻材が現像器内で割れて機内を汚す場合などがあり、殻材の強度調整が難しかった。

【0009】そこで、熱圧力定着用として、芯材として単独使用では高温時にブロッキングを起こしてしまうが、定着強度の向上をもたらすガラス転移点の低い樹脂を用い、外殻として耐ブロッキング性等を付与する目的で界面重合にて高融点の樹脂壁を形成させた熱ローラー定着用カプセルトナーが考案されている。

【0010】このようなカプセルトナーには、特開昭61-56352号公報に記載のものや、更に改良を加えた、カプセルトナーが提案されている（特開昭58-205162号公報、同58-205163号公報、同63-128357号公報、同63-128358号公報、同63-128359号公報、同63-128360号公報、同63-128361号公報、同63-128362号公報）が、製

法がスプレードライ法の為、製造設備に負担がかかると共に、これらも殻材の工夫がなされていない為、芯材の性能を引き出しきれていない。

【0011】そこで、殻材として熱解離性を有する化合物を使用するカプセルトナー（特開平4-212169号公報）や、殻材として非晶質ポリエステルを使用するカプセルトナー（特願平4-259088号）が提案されている。これらのカプセルトナーを製造する場合、工程の短縮、設備の簡略化などを考慮すると、分散媒中に重合性単量体を懸濁させ、その外殻を界面重合や *in situ* 法により形成させる方法が有利となり、前記のカプセルトナーはこれらの方法により製造されている。

【0012】一方、従来よりカプセルトナーの芯材中には、クリーニング性の向上および帯電安定化を目的として導電性物質が、帯電を正負いずれかの極性に制御することを目的として荷電制御剤が、耐オフセット性を向上させることを目的としてワックス成分が、着色剤として色材顔料が、トナーに磁性を持たせることを目的として磁性粉が、それぞれ適宜添加されている。

【0013】このような添加剤は、一般に固体で、さらに重合性単量体には溶解しないものが多く、さらに荷電制御剤や色材顔料等は通常粒子が凝集体として存在している。このため、懸濁重合法によりトナーを製造する場合には、あらかじめ重合性単量体と上記添加剤をボールミル、サンドスターラーのような分散機を用いて十分粒子を解砕し固液分散した後、重合を行うことによりトナーを製造する方法が用いられている。しかしながら本来、帯電安定化の目的として添加した荷電制御剤や、クリーニング性向上のために添加した導電性物質等の添加剤は、トナー表面近傍に存在することにより、その効果が大きく発現するが、上記のような分散方法により添加剤を分散した場合には、トナー内部に取り込まれやすく、トナー表面にはほとんど存在しないため、効果が現れないという問題点があった。

【0014】こうした問題を解決すべく、特開平1-185652号公報、特開平1-185659号公報、特開平1-185665号公報には、懸濁重合法により得られたトナーに対し、添加剤あるいは添加剤を含む樹脂微粒子を、トナー表面上に固着させることにより、トナーの表面上に添加剤を存在させてその機能を持たせるといった製造方法が開示されている。しかしながらこうした製造法は、製造設備にコストがかかり、添加剤の分散性が悪い場合製造安定性も悪く、さらにすべての添加剤がトナー表面上に十分強く固着されないため、印刷時等に固着の不十分な添加剤が遊離し、機内が汚染されるといった問題点もあった。

【0015】そこで、特開平7-175260号公報には、各種添加剤を予め分散した外殻用樹脂を用いて *in situ* 重合を行うことにより、機内汚染の問題を解消し、各種添加剤の機能を好適に発現させることのでき

る製造方法が開示されている。しかしながら、この製造方法においても、ポリエステル樹脂と弱い塩を形成するキナクリドン等のマゼンタ顔料を色材顔料として用いると、殻が不均一となるため、長期間にわたる耐ブロッキング性を維持することができず、保存安定性に欠けるといった問題が見られた。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、ポリエステル樹脂と弱い塩を形成するキナクリドン等のマゼンタ顔料を色材顔料として用いた場合でも、長期間にわたって、耐ブロッキング性に優れた熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究の結果、外殻用樹脂の主成分として酸価が9.5 (KOH mg/g) 以下の非晶質ポリエステルを用いることにより、上記の課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】即ち、本発明の要旨は、(1) マゼンタ顔料を予め分散した外殻用樹脂を用いて *in situ* 重合を行うことにより、芯材の表面をマゼンタ顔料の分散した該樹脂で被覆して外殻を形成する、少なくとも熱可塑性樹脂を含有する熱溶融性芯材と外殻とにより構成される熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法において、該外殻用樹脂の主成分として酸価が9.5 (KOH mg/g) 以下の非晶質ポリエステルを用いることを特徴とする熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法、

(2) 非晶質ポリエステルが構成モノマーとして1種以上の2価のアルコール単量体及び1種以上の2価のカルボン酸単量体、更に少なくとも3価以上の多価アルコール単量体及び/又は3価以上の多価カルボン酸単量体を用いた縮重合により得られたものであって、3価以上の多価カルボン酸単量体を使用する場合はその使用量を非晶質ポリエステルの構成モノマー全量の0.01~2重量%とするものであることを特徴とする前記(1)記載の製造方法、並びに(3) マゼンタ顔料がキナクリドンであることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の製造方法、に関する。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法は、マゼンタ顔料を予め分散した外殻用樹脂を用いて *in situ* 重合を行うことにより、芯材の表面をマゼンタ顔料の分散した該樹脂で被覆して外殻を形成する、少なくとも熱可塑性樹脂を含有する熱溶融性芯材と外殻とにより構成される熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法において、該外殻用樹脂の主成分として酸価が9.5 (KOH mg/g) 以下の非晶質ポリエステルを用いることを特徴とするものである。

【0020】本発明においてカプセルトナーの外殻を構成する樹脂は、*in situ* 重合の場合には、芯材に

使用する熱可塑性樹脂よりも高い親水性を有するものであれば特に限定されることなく、例えばポリエステル、ポリエステルアミド、ポリアミド、ポリウレア、あるいはメタクリル酸ジメチルアミノエチル/メタクリル酸ジエチルアミノエチルのような含窒素単量体の重合体もしくはそれとスチレンまたは不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、あるいはアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸/不飽和二塩基酸/不飽和二塩基酸無水物の重合体もしくはそれとスチレン系単量体との共重合体等が用いられる。中でも、非晶質ポリエステルを外殻の主成分とする場合、得られるトナーが低温定着性に優れる等の理由より、本発明において好適に用いることができる。

【0021】このような非晶質ポリエステルは、通常、構成モノマーとして1種以上の2価のアルコール単量体及び1種以上の2価のカルボン酸単量体、更に少なくとも3価以上の多価アルコール単量体及び/又は3価以上の多価カルボン酸単量体を用いて縮重合によって得られたものであって、3価以上の多価カルボン酸単量体を使用する場合はその使用量を非晶質ポリエステルの構成モノマー全量の0.01~2重量%、好ましくは0.05~1.5重量%、さらに好ましくは0.1~1.0重量%とする。0.01重量%未満の場合は、著しく定着時のオフセット現象が起こりやすくなり、2重量%を超える場合は、マゼンタ顔料との塩形成が強められ、長期間にわたる耐ブロッキング性を維持できなくなる。このような非晶質ポリエステルは、外殻中の樹脂の全重量中、通常50~100重量%含有される。外殻に他の樹脂成分を含有する場合は、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリウレアなどを0~50重量%用いることができる。

【0022】2価のアルコール単量体としては、例えばポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのプロピレン付加物、ビスフェノールAのエチレン付加

物、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0023】3価以上の多価アルコール単量体としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペントントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。好ましくは、3価のアルコールが用いられる。本発明においては、これらの2価のアルコール単量体及び3価以上の多価アルコール単量体を単独であるいは複数の単量体の混合物として用いることができる。

【0024】また、酸成分としては、2価のカルボン酸単量体として、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、及びこれらの酸の無水物、もしくは低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0025】3価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシアプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。好ましくは、3価のカルボン酸もしくはその誘導体が用いられる。本発明においては、これらの2価のカルボン酸単量体及び3価以上の多価カルボン酸単量体を単独であるいは複数の単量体の混合物として用いることができる。

【0026】本発明における非晶質ポリエステルの製造方法は、特に限定されることなく、上記の単量体を用いてエステル化またはエステル交換反応により製造することができる。ここで、非晶質とは明確な融点を有しないものである。本発明においては、結晶質のポリエステルを用いない。それは融解に必要なエネルギー量が大きく、トナー定着性が向上できず好ましくないからである。

【0027】また、該非晶質ポリエステルの酸価は、9.5(KOHmg/g)以下であることが好ましく、より好ましくは3~9(KOHmg/g)である。9.5(KOHmg/g)を超えると、マゼンタ顔料と非晶

質ポリエステルとの塩形成がより強くなり、殻が不均一となるため、長期にわたる耐ブロッキング性を維持できず、保存安定性が悪化する。ここで酸価の測定方法は、JIS K0070によるものである。

【0028】このようにして得られる非晶質ポリエステルは、さらにガラス転移点が50～80℃であることが好ましい。50℃未満であるとトナーの保存安定性が悪くなり、80℃を越えるとトナーの定着性が悪くなる。なお本発明において、ガラス転移点とは示差走査熱量計（セイコー電子工業社製）を用い、昇温速度10℃/minで測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度をいう。

【0029】本発明では、色材顔料としてマゼンタ顔料を予め外殻用樹脂に分散させる。即ち、マゼンタ顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、キナクリドン、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドD、プリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、プリリアントカーミン3Bなどがあり、これらのうち、特にキナクリドンを用いた場合に、本発明の効果が顕著に得られる。

【0030】また本発明では、マゼンタ顔料以外に、有機ないし無機の各種、各色の顔料、染料等の一般に公知の色材顔料も使用可能である。従って、マゼンタ顔料は単独で使用しても、他の色材顔料とともに2種以上を混合して使用してもよい。マゼンタ顔料等の色材顔料の濃度は、通常、外殻用樹脂100重量部に対して色材顔料3～50重量部、好ましくは5～40重量部である。3重量部より少ないと着色力が弱く、色目が薄くなり、50重量部より多いと着色力が強すぎて、印字画像でのハーフトーンの再現性が悪く濃度階調性の悪い、いわゆるγの立った画像となり画質低下を起こす。

【0031】本発明では、マゼンタ顔料等の色材顔料以外の各種添加剤も同様に用いることができる。ここで、各種添加剤としては、導電性物質、荷電制御剤、ワックス成分、磁性粉等が挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。従って、本発明では外殻としての機能を喪失しない範囲で適宜選択した添加剤を外殻用樹脂中に分散させることができ、また、これらの添加剤は芯材中に分散させてもよい。

【0032】本発明においてカプセルトナーの熱溶融性芯材の主成分として用いられる樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリエステル・ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂が挙げられ、好ましくは、ビニル樹脂が挙げられる。このような熱溶融性芯材の主成分となる熱可塑性樹脂に由来するガラス転移点は、10～50℃であることが好ましいが、ガラス転移点が10℃未満ではカプセルトナーの保存安定性が悪化

し、50℃を越えるとカプセルトナーの定着強度が悪化し好ましくない。

【0033】前記の熱可塑性樹脂のうち、ビニル樹脂を構成する単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-クロルスチレン、ビニルナフタレン等のスチレン若しくはスチレン誘導体、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等の如きエチレン系不飽和モノオレフィン類、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ギ酸ビニル、カブロン酸ビニル等の如きビニルエステル類、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*tert*-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*tert*-ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸イソオクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等の如きエチレン性モノカルボン酸及びそのエステル、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の如きエチレン性モノカルボン酸置換体、例えばマレイン酸ジメチル等の如きエチレン性ジカルボン酸及びその置換体、例えばビニルメチルケトン等の如きビニルケトン類、例えばビニルメチルエーテル等の如きビニルエーテル類、例えばビニリデンクロリド等の如きビニリデンハロゲン化物、例えば*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルピロリドン等の如き*N*-ビニル化合物類が挙げられる。

【0034】本発明に係る芯材用の樹脂を構成する成分の内、樹脂の主骨格形成にスチレンもしくはスチレン誘導体を50～90重量%用い、樹脂の軟化温度等の熱特性の調節にエチレン性モノカルボン酸もしくはそのエステルを10～50重量%用いることが、芯材用樹脂のガラス転移点を制御し易く好ましい。

【0035】本発明に係る芯材用の樹脂を構成する単量

体組成物中に架橋剤を添加する場合、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキシレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジブロムネオペンチルグリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリルなど、一般の架橋剤を適宜(必要に応じて2種以上組み合わせ)用いることができる。

【0036】これらの架橋剤の使用量は、重合性単量体を基準にして0.001~15重量%、好ましくは0.1~10重量%で使用するのが良い。これらの架橋剤の使用量が15重量%より多いとトナーが熱で溶融しにくくなり、熱定着性又は熱圧力定着性が劣ることとなる。また使用量が0.001重量%より少ないと、熱圧力定着において、トナーの一部が紙に完全に固着しないでローラー表面に付着し、次の紙に転移するというオフセット現象を防ぎにくくなる。また、上記単量体を、不飽和ポリエステルが存在下に重合させてグラフトもしくは架橋重合体とし、芯材用の樹脂としても良い。

【0037】また、芯材用の熱可塑性樹脂を製造する際使用される重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、その他のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤：ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネート、キュメンハイドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

【0038】重合体の分子量及び分子量分布を調節する目的で、又は反応時間を調節する目的等で、二種類又はそれ以上の重合開始剤を混合して使用することもできる。重合開始剤の使用量は、重合単量体100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部である。

【0039】次に、本発明の熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法について詳細に説明する。本発明においては、製造設備や製造工程の簡素化という点から、in situ重合法により好適に熱圧力定着用カプセルトナーを製造することができる。

【0040】本発明の製造方法において、外殻形成は、

芯材構成材料と外殻構成材料の混合液を分散媒中に分散させ、外殻構成材料が液滴の表面に偏在するという性質を利用して行うことができる。即ち、溶解度指数の差によって混合液の液滴中で芯材構成材料と外殻構成材料の分離が起こり、その状態で芯材構成材料の重合が進行して芯材用樹脂を形成するとともに、外殻構成材料として用いた樹脂がそのまま外殻となり、カプセル構造が形成される。この方法によると、外殻がほぼ均一な厚みを持った層として形成されるため、トナーの帯電特性が均質になるという特長を有する。

【0041】ところで、一般的なin situ重合によるカプセル化は、外殻となる樹脂のモノマー、開始剤等を、分散相の内相もしくは外相の一方から供給し、重合により外殻を形成してカプセル化物を得ることにより行なわれる(「マイクロカプセル」三共出版(株)1987年、近藤保、小石直純著)。一方、本発明におけるin situ重合は、外殻用樹脂の内部において、芯材用樹脂のモノマー、開始剤等が重合して芯材用樹脂を形成するため、一般的なin situ重合によるカプセル化の場合とは異なっているが、分散相の内相のみからモノマー等が供給される点で両者は共通するため、本発明の方法も広義のin situ重合に含まれるものである。

【0042】本発明では、このようなin situ重合法において、外殻用樹脂に予めマゼンタ顔料等の添加剤を分散させておくことにより、マゼンタ顔料等の添加剤が分散した外殻を形成することができる。この方法によると、マゼンタ顔料等の添加剤は外殻構成成分中に分散して存在しており、トナーの外殻表面に存在しないため、現像機内の攪拌で各種添加剤が剥離して機内汚染が生じるといった問題は生じない。また、前述のように各種添加剤の機能を好適に発現させることができる。

【0043】外殻用樹脂へのマゼンタ顔料等の添加剤の分散方法としては、通常公知の方法が用いられ、例えば2軸混練、バンバリーミキサー、ニーダー等の溶融混練分散の他、外殻用樹脂の製造時に溶融ブレンドさせ分散させてもよい。

【0044】本発明において、芯材構成材料と外殻構成材料の混合液を分散媒中に分散させるに際しては、分散質の凝集、合体を防ぐ為に、分散媒中に分散安定剤を含有させておく。分散媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトニトリル、アセトン、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。これらを単独あるいは混合して用いることも可能である。

【0045】分散安定剤としては、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコール、ポリスチレンスルホン酸、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カル

ボキシメチルセルロースナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、アリル-アルキル-ポリエーテルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾ-ビス- α -ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチル-トリフェニルメタン-4,4-ジアゾ-ビス- β -ナフトール-ジスルホン酸ナトリウム、コロイダルシリカ、アルミナ、リン酸三カルシウム、水酸化第二鉄、水酸化チタン、水酸化アルミニウム、その他を使用することができる。これらの分散安定剤は二種以上を併用してもよい。

【0046】本発明の製造方法において、前記の外殻用樹脂の添加量は、芯材100重量部に対し、通常3~50重量部、好ましくは5~40重量部である。3重量部未満であると外殻の膜厚が薄くなりすぎて保存安定性が悪くなり、50重量部を越えると高粘度になり微粒化が困難となり製造安定性が悪くなる。

【0047】本発明においては、前記のようにして得られるカプセルトナーを前駆体粒子として更にseed重合を行った熱圧力定着用カプセルトナーを用いてもよい。従って、本発明により得られるカプセルトナーとは、前記のようなin situ重合法単独で得られるものの他、in situ重合とseed重合を組み合わせて得られるものを含むものである。

【0048】即ち、seed重合は前記のようにして得られるカプセルトナー（以下、前駆体粒子という場合がある）の水系懸濁液に少なくともビニル重合性単量体とビニル重合開始剤を添加して前駆体粒子中に吸収させた後、該前駆体粒子中の単量体成分を重合させるものである。例えば、前記のin situ重合法による前駆体粒子の製造後、懸濁状態のまま、直ちに少なくともビニル重合性単量体とビニル重合開始剤を添加して前駆体粒子中に吸収させ、該前駆体粒子中の単量体成分をseed重合させてもよい。こうすることにより製造工程をより簡略化できる。なお、前駆体粒子中に吸収させるビニル重合性単量体等は、予め水乳濁液として添加してもよい。

【0049】添加する水乳濁液は、水にビニル重合性単量体とビニル重合開始剤を分散安定剤と共に乳化分散させたものであり、他に架橋剤、オフセット防止剤、荷電制御剤等を含むさせることもできる。

【0050】seed重合に用いるビニル重合性単量体としては、前記の前駆体粒子の製造時に用いられるものと同じものでもよい。また、ビニル重合開始剤、架橋

剤、分散安定剤も、前記の前駆体粒子の製造時に用いられるものと同様のものを用いることができる。seed重合に用いる架橋剤の使用量としては、ビニル重合性単量体を基準にして0.001~15重量%、好ましくは0.1~10重量%で使用するのがよい。これらの架橋剤の使用量が15重量%より多いと得られるトナーが熱で溶融しにくくなり、熱定着性又は熱圧力定着性が劣ることとなる。また使用量が0.001重量%より少ないと、熱圧力定着において、トナーの一部が紙に完全に固着しないでローラー表面に付着し、次の紙に転移するというオフセット現象を防ぎにくくなる。

【0051】また、トナーの保存安定性の更なる向上のため、前記の非晶質ポリエステル等の親水性外殻材を水乳濁液に添加してもよい。そのときの添加量としては芯材100重量部に対し、通常1~20重量部、好ましくは3~15重量部である。また、本発明ではこのとき、添加する外殻用樹脂中に、前述のマゼンタ顔料を予め分散させておいてもよく、その場合、同様に導電性物質、荷電制御剤、ワックス成分、磁性粉等の添加剤をさらに分散させてもよい。

【0052】更に、親水性外殻材として非晶質ポリエステルの他に、例えばカルボキシル基、酸無水物基、水酸基、アミノ基、アンモニウムイオン等の親水基官能基を有するビニル樹脂、非晶質ポリエステルアミド、非晶質ポリアミド、エポキシ樹脂等を併用することもできる。このような水乳濁液は、超音波発振機等により均一に分散させて調製することができる。

【0053】また、seed重合で用いる非晶質ポリエステルの酸価は、3~50 (KOHmg/g)であることが好ましい。ここで酸価の測定方法は、JIS K0070によるものである。

【0054】水乳濁液の添加量は、ビニル重合性単量体の使用量が、前駆体粒子100重量部に対し10~200重量部となるように調整する。10重量部未満では定着性改良に効果が無く、200重量部を越えると均一に単量体を前駆体粒子中に吸収させ難くなる。

【0055】水乳濁液の添加により、該ビニル重合性単量体は前駆体粒子中に吸収されて前駆体粒子の膨潤が起こる。そして、この状態で前駆体粒子中の単量体成分が重合する。即ち、前駆体粒子を種粒子とするseed重合である。

【0056】このようにして更にseed重合させると、in situ重合法単独で製造されたカプセルトナーと比較して、つぎの点がより改善されることになる。即ち、in situ重合法で製造したカプセルトナーは、低温定着性と保存安定性の点で従来のものより優れるが、seed重合法を更に行うことにより、界面科学的により均一な外殻が形成され、更なる保存安定性が優れるものとなる。また、芯材の重合性単量体を2段(in situ重合反応およびseed重合反応)に

分けて重合させることができるため、さらに、架橋剤を適宜使用することにより、芯材中の熱可塑性樹脂の分子量制御が容易になり、低温定着性と耐オフセット性をより良好にすることができる。特に高速での定着のみならず低速での定着にも適したトナーを提供することができる。

【0057】なお、本発明により得られるカプセルトナーの粒径は別段制約を受けるものではないが、平均粒径は通常 $3\sim 30\mu\text{m}$ とされる。カプセルトナーの外殻の厚みは $0.01\sim 1\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 未満では耐ブロッキング性が悪化し、 $1\mu\text{m}$ を超えると熱溶解性が悪化し好ましくない。

【0058】本発明においては、必要に応じて、流動性向上剤、クリーニング性向上剤などを用いることができる。流動性向上剤としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。特にシリカの微粉末が好ましい。

【0059】クリーニング性向上剤としては、ステアリン酸亜鉛に代表される高級脂肪酸の金属塩、フッ素系高分子量体の微粒子粉末などがある。更に現像性を調整するための添加剤、例えばメタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル等の重合物の微粒子粉末などを用いてもよい。更に調色、抵抗調整などのために少量のカーボンブラックを用いてもよい。カーボンブラックとしては従来公知のもの、例えばファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラックなどの種々のものを用いることができる。

【0060】本発明により得られる熱圧力定着用カプセルトナーは、磁性体微粉末を含有するものであるときには単独で現像剤として用いられ、また磁性体微粉末を含有しないものであるときは、非磁性一成分系現像剤、またはキャリアと混合して二成分系の現像剤を調製して用いることができる。キャリアとしては、特に限定されないが、鉄粉、フェライト、ガラスビーズ等、又はそれらの樹脂被覆したもの、更にはマグネタイト微粉、フェライト微粉を樹脂中に練り込んだ樹脂キャリア等が用いられ、トナーのキャリアに対する混合比は $0.5\sim 20$ 重量%である。またキャリアの粒径としては、 $15\sim 500\mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0061】本発明により得られる熱圧力定着用カプセルトナーは熱と圧力を併用して紙等の記録材に定着させることにより良好な定着強度を与えるが、熱圧力定着方法としては、熱と圧力が併用されておれば、公知の熱ローラー定着方式、又は例えば特開平2-190870号公報記

載の如く、記録材上の未定着のトナー画像を加熱部と耐熱シートから構成された加熱手段により、該耐熱性シートを介して加熱溶解させ、定着せしめる定着方式、又は例えば特開平2-162356号公報記載の如く、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つフィルムを介して記録材を該加熱体に密着させる加圧部材とにより、該トナーの顕画像を記録材に加熱加圧定着する方式等の方法が本発明により得られるカプセルトナーの定着に適している。

【0062】

【実施例】以下、樹脂製造例、実施例、比較例、および試験例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。

【0063】樹脂製造例1

ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物 55.0g 、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物 18.0g 、テレフタル酸 33.7g 、無水トリメリット酸 8.0g をガラス製2リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で、窒素気流下にて 220°C にて反応せしめた。

【0064】重合度は、ASTM E28-67に準拠した軟化点より追跡を行ない、軟化点が 118°C に達したとき、反応を終了した。この樹脂を樹脂Aとする。示差走査熱量計（セイコー電子工業社製）で測定した樹脂Aのガラス転移点の値は、 72°C であった。またJISK0070に準ずる方法によって測定した酸価は $9(\text{KOHmg/g})$ であった。

【0065】樹脂製造例2

ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物 55.8g 、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物 17.1g 、テレフタル酸 32.2g 、無水トリメリット酸 7.5g をガラス製2リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で、窒素気流下にて 220°C にて反応せしめた。

【0066】重合度は、ASTM E28-67に準拠した軟化点より追跡を行ない、軟化点が 119°C に達したとき、反応を終了した。この樹脂を樹脂Bとする。示差走査熱量計（セイコー電子工業社製）で測定した樹脂Bのガラス転移点の値は、 70°C であった。またJISK0070に準ずる方法によって測定した酸価は $7(\text{KOHmg/g})$ であった。

【0067】樹脂製造例3

ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物 51.4g 、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物 20.4g 、テレフタル酸 24.7g 、無水トリメリット酸 24.7g をガラス製2リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コ

ンデンサー、及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で、窒素気流下にて220℃にて反応せしめた。

【0068】重合度は、ASTM E28-67に準拠した軟化点より追跡を行ない、軟化点が112℃に達したとき、反応を終了した。この樹脂を樹脂Cとする。示差走査熱量計（セイコー電子工業社製）で測定した樹脂Cのガラス転移点の値は、68℃であった。またJISK0070に準ずる方法によって測定した酸価は9（KOHmg/g）であった。

【0069】樹脂製造例4

ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物514.5g、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物204.8g、テレフタル酸226.6g、無水トリメリット酸48.0gをガラス製2リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で、窒素気流下にて220℃にて反応せしめた。

【0070】重合度は、ASTM E28-67に準拠した軟化点より追跡を行ない、軟化点が105℃に達したとき、反応を終了した。この樹脂を樹脂Dとする。示差走査熱量計（セイコー電子工業社製）で測定した樹脂Dのガラス転移点の値は、63℃であった。またJISK0070に準ずる方法によって測定した酸価は12（KOHmg/g）であった。

【0071】樹脂製造例5

ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物525g、テレフタル酸136.5g、ドデセニル無水コハク酸160.8gをガラス製2リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で、窒素気流下にて220℃にて反応せしめた。

【0072】重合度は、ASTM E28-67に準拠した軟化点より追跡を行ない、軟化点が110℃に達したとき、反応を終了した。この樹脂を樹脂Eとする。示差走査熱量計（セイコー電子工業社製）で測定した樹脂Eのガラス転移点の値は、63℃であった。またJISK0070に準ずる方法によって測定した酸価は10（KOHmg/g）であった。

【0073】実施例1

樹脂A100重量部とマゼンタ顔料としてキナクリドン「Hostaperm Pink EB」（ヘキスト社製）25重量部をヘンシェルミキサーでよく混合した後、バレル冷却装置を備えた2軸押出し機で混練し、冷却後粉碎し混練物Aを得た。

【0074】スチレン69.0重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル31.0重量部、ジビニルベンゼン1.1重量部に、混練物Aを15重量部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル4.5重量部を添加し、マグネチックスターラーを用いて1時間分散し、重合性組成物を得た。次に、容量1リットルのガラス製セパラブルフラ

スコに予め調製したリン酸三カルシウム4重量%の水性コロイド溶液280gに前記の重合性組成物120gを添加し、TKホモミキサーを用いて、回転数10000rpmで3時間分散させた。これに4つ口のガラス製の蓋をし、還流冷却管、温度計、窒素導入管、ステンレススチール製攪拌棒を取り付け、電熱マントル中に設置した。これを窒素気流下で攪拌しながら80℃まで昇温し、8時間反応させた。

【0075】冷却後、10%塩酸水溶液で分散媒を溶かし、尹過、水洗を経て45℃、20mmHgにて12時間減圧乾燥させ、風力分級機にて分級し、平均粒径8μmの外殻が非晶質ポリエステルであるカプセルトナーを得た。

【0076】このカプセルトナー100重量部に、疎水性シリカ微粉末「アエロジルR-972」（日本アエロジル社製）0.4重量部を加えて混合し、本発明に係わるカプセルトナーを得た。これをトナー1とする。芯材中に由来するガラス転移点は34.8℃、またトナー1の軟化点は126.2℃であった。

【0077】実施例2

樹脂B100重量部とマゼンタ顔料としてキナクリドン「Hostaperm Pink EB」（ヘキスト社製）25重量部をヘンシェルミキサーでよく混合した後、バレル冷却装置を備えた2軸押出し機で混練し、冷却後粉碎し混練物Bを得た。

【0078】実施例1において、混練物Aを混練物Bに変えたこと以外は、実施例1と同様の操作により表面処理まで行ってカプセルトナーを得た。これをトナー2とする。芯材中に由来するガラス転移点は34.4℃、またトナー2の軟化点は125.9℃であった。

【0079】実施例3

樹脂C100重量部とマゼンタ顔料としてキナクリドン「Hostaperm Pink EB」（ヘキスト社製）25重量部をヘンシェルミキサーでよく混合した後、バレル冷却装置を備えた2軸押出し機で混練し、冷却後粉碎し混練物Cを得た。

【0080】実施例1において、混練物Aを混練物Cに変えたこと以外は、実施例1と同様の操作により表面処理まで行ってカプセルトナーを得た。これをトナー3とする。芯材中に由来するガラス転移点は33.9℃、またトナー3の軟化点は125.4℃であった。

【0081】比較例1

樹脂D100重量部とマゼンタ顔料としてキナクリドン「Hostaperm Pink EB」（ヘキスト社製）25重量部をヘンシェルミキサーでよく混合した後、バレル冷却装置を備えた2軸押出し機で混練し、冷却後粉碎し混練物Dを得た。

【0082】実施例1において、混練物Aを混練物Dに変えたこと以外は、実施例1と同様の操作により表面処理まで行ってカプセルトナーを得た。これを比較トナー

1とする。芯材中に由来するガラス転移点は35.0℃、また比較トナー1の軟化点は126.5℃であった。

【0083】比較例2

樹脂E100重量部とマゼンタ顔料としてキナクリドン「Hostaperm Pink EB」（ヘキスト社製）25重量部をヘンシェルミキサーでよく混合した後、バレル冷却装置を備えた2軸押出し機で混練し、冷却後粉碎し混練物Eを得た。

【0084】実施例1において、混練物Aを混練物Eに変えたこと以外は、実施例1と同様の操作により表面処理まで行ってカプセルトナーを得た。これを比較トナー2とする。芯材中に由来するガラス転移点は34.3℃、また比較トナー2の軟化点は125.8℃であった。

【0085】試験例1

以上の実施例及び比較例で得られたトナーの耐ブロッキング性について評価した。耐ブロッキング性については、各トナーを50℃、相対湿度40%の条件下で24

時間または1週間放置したときの凝集の発生の程度を評価した。その結果を表1に示す。

【0086】なお、凝集度の測定は、以下のようにして行った。ホソカワミクロン（株）製パウダテスターを用いて、上から順に、ふるい目が250μm、149μm、74μmのふるいをセットして、耐ブロッキング性を1週間試験した後のトナー2gを、250μmのふるい上に、下に落ちないように静かに置き、振幅1mmの振動を1分間与えて測定を行い、凝集度を次式により算出した。

$$\text{凝集度}(\%) = (a) + (b) + (c)$$

(a)：ふるい目250μmのふるいに残ったトナーの重量%×1

(b)：ふるい目149μmのふるいに残ったトナーの重量%×0.6

(c)：ふるい目74μmのふるいに残ったトナーの重量%×0.2

【0087】

【表1】

	24時間後	1週間後	1週間後の凝集度(%)
トナー1	凝集なし	凝集なし	9.2
トナー2	凝集なし	凝集なし	8.6
トナー3	凝集なし	凝集なし	11.2
比較トナー1	凝集なし	凝集物あり	33.2
比較トナー2	凝集なし	軽く凝集	19.7

【0088】表1より明らかなように、24時間後の耐ブロッキング性の評価では、本発明のトナー1～3および比較トナー1、2のいずれにおいても問題はなかった。しかし、1週間後における長期の耐ブロッキング性の評価では、本発明のトナーの耐ブロッキング性は良好であったのに対し、比較トナー1、2の耐ブロッキング性は悪化した。なお、3価以上の多価カルボン酸の使用量が適切であったトナー1、2においては、特に凝集度

が低いものであった。

【0089】

【発明の効果】本発明により、ポリエステル樹脂と弱い塩を形成するキナクリドン等のマゼンタ顔料を色材顔料として用いた場合でも、長期間にわたって、耐ブロッキング性に優れるなど保存安定性に優れた熱圧力定着用カプセルトナーを提供することが可能となった。